

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1911-1912

N° 11

SUR QUELQUES SELS DE SPARTÉINE
ET DE MÉTHYLSPARTÉINIUM α

THÈSE

POUR L'OBTENTION

du *Diplôme de Docteur de l'Université de Paris*
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juillet 1912

PAR

M. Louis CORRIEZ

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ancien chimiste au Laboratoire municipal
Ex-interne
Pharmacien des Asiles de la Seine

Jury : MM. { MOUREU, *Président.*
 { DELÉPINE, *Chargé de cours.*
 { VALEUR, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI (1^{er})

1912

SUR QUELQUES SELS DE SPARTÉINE

ET DE MÉTHYLSPARTÉINIUM α

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Administration . . .	{		GAUTIER, Directeur, *, I.	
	{		BOUCHARDAT, Assesseur, O *, I.	
	{		E. MUSSON, Secrétaire, *, I.	
Professeurs.	{		BOUCHARDAT, O *, I.	Hydrologie et minéralogie.
	{		GUIGNARD, Membre de l'Institut, O *, I. . .	Botanique générale.
	{		VILLIERS, I.	Chimie analytique.
	{		BOURQUELOT, *, I. . . .	Pharmacie galénique.
	{		GAUTIER, *, I.	Chimie minérale.
	{		RADAIS, I.	Cryptogamie.
	{		BEHAL, O *, I.	Chimie organique.
	{		PERROT, *, I.	Matière médicale.
	{		COUTIERE, I.	Zoologie.
	{		BERTHELOT, I.	Physique.
	{		GRIMBERT, I.	Chimie biologique.
	{		MOUREU, Membre de l'Institut, *, I.	Pharmacie chimique
	{		LEBEAU, I.	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, I.

Professeur honoraire : M. JUNGFLEISCH, O *, I.

Agrévés en exercice .	{		GUERBET, I.	
	{		DELÉPINE, I.	
	{		VALEUR, A.	
	{		BOUGAULT, A.	
	{		TASSILLY, I.	
	{		GUÉRIN, I.	
	{		GUÉGUEN, I.	
	{		LUTZ, I.	
	{		HÉRISSEY, I.	

Chefs des travaux pratiques	{		DEFACQZ, I.	Chimie générale.
	{		COUSIN, I.	Chimie analytique.
	{		SOUÈGES, I.	Micrographie.
	{		MOURLLOT, A.	Physique.
	{		BARTHELAT, I.	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, A.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, I.

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1911-1912

N° 11

SUR QUELQUES SELS DE SPARTÉINE
ET DE MÉTHYLSPARTÉINIUM α

THÈSE

POUR L'OBTENTION

du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juillet 1912

PAR

M. Louis CORRIEZ

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ancien chimiste au Laboratoire municipal
Ex-interne
Pharmacien des Asiles de la Seine



Jury : MM. { *MOUREU, Président.*
 { *DELÉPINE, Chargé de cours.*
 { *VALEUR, Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI (1^{er})

1912

SUR QUELQUES SELS DE SPARTÉINE

ET DE MÉTHYLSPARTÉINIUM α

INTRODUCTION

Les importants travaux effectués, au cours des dix dernières années, par MM. CH. MOUREU et AM. VALEUR, sur la spartéine, ont rappelé l'attention sur cet alcaloïde isolé par Stenhouse en 1851 du genêt à balais (*spartium scoparium*), plante de la famille des légumineuses.

La plupart des faits connus antérieurement ont été soumis par ces savants à une vérification soigneuse, qui a eu pour effet de rayer plusieurs erreurs de la littérature scientifique.

Ainsi, la *dihydrospartéine* $C^{15}H^{28}N^2$, obtenue par AHRENS dans l'hydrogénation de la spartéine, n'a pu être reproduite par MM. MOUREU et VALEUR. Tous les agents de réduction qu'ils ont employés ont laissé la spartéine inaltérée. La dihydrospartéine n'existe donc point.

Il en est de même de la *norspartéine* $C^{14}H^{24}N^2$, base secondaire obtenue par AHRENS, en déméthylant la spartéine par l'acide iodhydrique fumant. Les expériences de HERZIG et MEYER, de MOUREU et VALEUR, de WACKERNAGEL et WOLFFENSTEIN ont, en effet, établi que la spartéine n'est pas méthylée à l'azote. Elles infirment donc nettement l'existence de la norspartéine.

De même la *déhydrospartéine* $C^{15}H^{24}N^2$, qu'AHRENS aurait obtenue par l'action du chlorure de chaux sur la spartéine, n'a pu être retrouvée par WACKERNAGEL et WOLFFENSTEIN.

Dans toutes les expériences de ces auteurs, essais d'hydrogénation, de déméthylation, de déshydrogénation, la spartéine s'est retrouvée inaltérée. Il s'est donc agi, dans tous ces cas, de caractériser la spartéine d'une manière ne laissant prise à aucune critique.

Un problème pratique de même ordre s'est présenté pour WILLSTAETTER et MARX, quand ils ont identifié la lupinidine du lupin à la spartéine du genêt.

A la lecture de tous ces travaux, il nous a paru que les auteurs avaient éprouvé de grandes difficultés pour la caractérisation de la spartéine, en raison du faible nombre de ses combinaisons solides actuellement connues.

Aussi, nous a-t-il semblé que nous ferions œuvre utile en préparant avec soin de nouveaux sels cristallisés de spartéine et en déterminant leurs constantes.

Nous avons été assez heureux pour en obtenir quelques-uns particulièrement caractéristiques, en même temps que nous avons pu établir nettement la constitution encore obscure du periodure de spartéine.

Nous n'avons pas borné là notre effort. On sait, depuis les travaux de MM. MOUREU et VALEUR, que l'iodométhylate de spartéine obtenu par BAMBERGER est, en réalité, un mélange de deux sels différents, qui représentent deux stéréoisomères à l'azote et que MM. MOUREU et VALEUR distinguent par les lettres α et α' .

L'iodométhylate α de spartéine est particulièrement facile à obtenir à l'état de pureté.

Il nous a servi de matière première pour la préparation de certains sels de méthylspartéinium- α .

Enfin, la question théorique si délicate de la formule de la spartéine, question qui a été si longuement traitée par MM. MOUREU et VALEUR, nous a paru mériter quelques expériences de notre part.

Il paraissait possible *à priori* de réaliser par deux réactions mé-tamériques distinctes la production de deux sels mixtes, isomériques, dérivant de deux acides différents et dont l'identité aurait été un argument excellent en faveur de la symétrie. On verra plus loin la réponse que les faits ont donnée à cet essai de vérification.

Des considérations qui précèdent découle le plan que nous suivrons dans l'exposé de notre travail.

Dans un *premier chapitre*, nous décrirons les nouveaux sels de spartéine que nous avons préparés.

Le *deuxième chapitre* sera consacré à l'établissement de la constitution du periodure de spartéine.

Le *troisième* traitera des nouveaux sels de méthylspartéinium- α .

Enfin, le *quatrième* sera réservé à la contribution que nous apportons à la question de la symétrie de la spartéine.

Mais, avant d'aborder l'exposé de nos recherches, nous tenons à remercier M. le professeur Charles Moureu pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner : qu'il reçoive ici l'assurance de notre sincère gratitude.

A M. Amand Valeur, professeur agrégé à l'école de Pharmacie, sous la direction duquel nous avons entrepris ce travail et dont les conseils éclairés ont toujours été pour nous une aide si précieuse, nous renouvelons l'assurance de notre profonde reconnaissance et de notre bien vive amitié.

CHAPITRE PREMIER

SUR QUELQUES NOUVEAUX SELS DE SPARTÉINE

Avant de décrire les nouveaux sels de spartéine que nous avons préparés, nous rappellerons en quelques mots les principales propriétés de la spartéine et passerons rapidement en revue les sels de spartéine déjà connus, en rappelant brièvement leur préparation et indiquant leurs principales constantes physiques.

Spartéine.

Historique. — La spartéine est un alcaloïde liquide que l'on trouve avec la scoparine dans le genêt à balais (*spartium scoparium* Linné) arbuste de la famille des légumineuses, très répandu dans les terrains sablonneux du nord et de l'ouest de l'Europe. On la rencontre également dans le lupin, autre légumineuse du même groupe ; la lupinidine, en effet, a été identifiée avec la spartéine par MM. WILLSTAETTER et MARX.

Découverte en 1851 par Stenhouse, elle est employée depuis une trentaine d'années, sous forme de sulfate dans le traitement des affections cardiaques.

Depuis cette époque, elle a été étudiée par de nombreux chimistes parmi lesquels MILLS, BERNHEIMER, BAMBERGER, GRANVAL, HOUDÉ, AHRENS, PERATONER, HERZIG et MEYER, WILLSTAETTER et FOURNEAU, etc.

Malgré un nombre considérable de travaux publiés à son sujet, l'histoire de la spartéine était restée assez obscure, quand, dès 1903, MM. MOUREU et VALEUR publièrent une série de recherches très importantes, qui jetèrent une certaine clarté sur la constitution chimique de cette base.

Préparation. — La spartéine se prépare aisément à l'état pur en décomposant le sulfate neutre officinal par la soude caustique en solution aqueuse. L'alcaloïde, mis en liberté, forme une huile incolore qui surnage le liquide. On épuise par l'éther, on sèche sur le carbonate de potassium sec, on évapore et on distille le résidu dans le vide.

Propriétés physiques. — La spartéine se présente sous la forme d'une huile incolore, à odeur caractéristique, rappelant celle de la

pipéridine. Sa saveur est extrêmement amère; sa densité, à peine supérieure à celle de l'eau, est de 1.0340.

Faiblement lévogyre, elle a comme pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool absolu et pour une concentration de 15 à 18 0/0 $[\alpha]_D = -16^{\circ},42$ à $+15^{\circ}$.

Son indice de réfraction $n_D = 1.5293$ à la température de 19° .

Elle distille à 188° sous 18 mm. de mercure.

Son point d'ébullition sous la pression de 754 mm. dans un courant d'hydrogène sec est de 325° sans aucune décomposition. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le pétrole, le benzène, peu soluble dans l'eau (0,304 0/0 à 22°). Elle est assez peu entraînable par la vapeur d'eau.

Formule et fonction chimique. — STENHOUSE lui donna comme formule $C^{15}H^{26}N^2$. GERHARDT proposa une formule en C^{16} , MILLS obtint les mêmes résultats que STENHOUSE. MM. MOUREU et VALEUR, par une série d'analyses et de déterminations cryoscopiques, établirent d'une façon certaine que la formule de la spartéine est bien celle de STENHOUSE, soit $C^{15}H^{26}N^2$.

C'est une base forte, à réaction franchement alcaline, capable de neutraliser les acides les plus énergiques. Monoacide à la phtaléine du phénol et au tournesol; biacide à l'hélianthine, elle est susceptible de former des sels neutres et des sels acides.

C'est une diamine bitertiaire. MILLS puis BAMBERGER ont établi, en étudiant l'action des iodures alcooliques, que l'une au moins des deux fonctions amines était tertiaire. MM. MOUREU et VALEUR ont montré que la spartéine ne possède pas de fonctions amines primaire ou secondaire et qu'elle est capable de donner un diiodométhylate. Ils en ont conclu que les deux fonctions amines de la spartéine sont tertiaires.

Action des réducteurs. — En traitant la spartéine par l'étain-acide chlorhydrique, par le sodium-alcool absolu, par le sodium-alcool amylique, MM. MOUREU et VALEUR n'ont pu fixer d'hydrogène; fait qui, s'ajoutant à cet autre, que la spartéine ne décolore pas le permanganate de potasse en solution acide, établit que la spartéine est un composé saturé, autrement dit que toutes les liaisons entre ses divers atomes sont des liaisons simples.

Action des oxydants. — En traitant la spartéine par l'eau oxygénée, F. AHRENS a obtenu un composé répondant à la formule $C^{15}H^{26}N^2O^2$, auquel il a donné le nom de *dioxy Spartéine*. Ce corps régénère la spartéine sous l'action des réducteurs les plus faibles.

WILLSTAETTER et MARX, en oxydant la spartéine par l'acide chromique en solution sulfurique, ont obtenu la *spartyrine* $C^{15}H^{24}N^2$, une *monoxy Spartéine*, identique au produit obtenu par AHRENS en oxydant la spartéine par le ferricyanure de potassium en liqueur alcaline, et des produits encore plus oxygénés.

Sels de spartéine.

La spartéine étant biacide, peut former des sels neutres, des sels acides et aussi des sels doubles. Tous ces sels, sauf les sels doubles, sont en général assez solubles dans l'eau. Les sels neutres et les sels doubles cristallisent facilement, les autres s'obtiennent difficilement et même ne cristallisent pas.

Nous nous bornerons à citer les sels de spartéine connus, en indiquant leur mode de préparation et leurs constantes physiques.

Chemin faisant, nous aurons d'ailleurs l'occasion de mentionner quelques observations faites par nous sur quelques-uns de ces sels.

Sels de spartéine connus antérieurement.

Chlorhydrate neutre de spartéine.



Ce sel a été préparé par M. DEMANDRE (Th. Ph., Lyon 1907) par la double décomposition entre le sulfate neutre de spartéine et le chlorure de baryum. Il cristallise avec 6 molécules d'eau. Son point de fusion est 230°, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -25^\circ, 35$.

Chlorhydrate basique de spartéine.



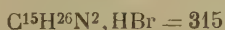
Ce sel a été préparé par le même auteur, selon un procédé identique; action du sulfate basique de spartéine sur le chlorure de baryum. Il cristallise difficilement. Son point de fusion est 180°, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -19^\circ, 20$.

Bromhydrate neutre de spartéine.



Également obtenu par M. DEMANDRE dans l'action du sulfate neutre de spartéine sur le bromure de baryum. Ce sel cristallise avec une molécule d'eau, le point de fusion est 170°, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -23^\circ, 20$.

Bromhydrate basique de spartéine.



Obtenu également par le même auteur dans l'action du sulfate basique de spartéine sur le bromure de baryum. Il cristallise assez difficilement, le point de fusion est 218°, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -17^\circ, 50$.

Ayant eu besoin d'obtenir ce sel, à l'état de pureté, pour effectuer certaines expériences qui seront décrites plus loin, nous l'avons préparé par la méthode de M. DEMANDRE et purifié en le faisant cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Nous l'avons obtenu ainsi sous forme de petits cristaux prismatiques fondant à 236° en tube capillaire.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse.

$$\begin{array}{l} P = 0,9635 \quad r = 20 \quad l = 2 \quad \alpha \cong -1^{\circ}36' \\ d'où \quad [\alpha]_D = -16^{\circ}6 \end{array}$$

Dosage du brome.

	(I.)	(II.)
Substance.....	0,517	0,4775
AgBr.....	0,305	0,2807
Trouvé : Br 0/0.....	25.02	25.04
Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, HBr$: Br 0/0.....		25.39

Diiodhydrate de spartéine ou iodhydrate neutre de spartéine.



Ce sel a été obtenu par MM. MOUREU et VALEUR [*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 33, p. 1249] dans l'action de l'iodure de méthyle à 100-105° sur le monoiodhydrate de spartéine en solution dans l'alcool méthylique.

Les mêmes auteurs ont constaté sa formation, dans l'action, en tubes scellés à 195-205°, de l'iodure de méthyle sur l'iodométhylate α de spartéine (*Bull. Soc. chim. ibid.*, p. 1267).

Enfin, M. DEMANDRE (*loc. cit.*) a indiqué un procédé de préparation consistant dans la double décomposition entre l'iodure de baryum et le sulfate neutre de spartéine.

MM. MOUREU et VALEUR décrivent leur sel comme cristallisant dans l'eau en retenant une molécule de ce solvant ; au contraire M. DEMANDRE obtint un sel anhydre.

Il était, d'après cela, vraisemblable que le diiodhydrate de spartéine était susceptible de cristalliser, de ses solutions aqueuses, soit anhydre, soit hydraté, suivant la température à laquelle s'opérait la cristallisation.

Nous avons donc essayé, en faisant cristalliser le diiodhydrate de spartéine à des températures variées, de reproduire le sel anhydre de M. DEMANDRE.

A cet effet, nous avons préparé le diiodhydrate de spartéine, selon la méthode de cet auteur, en traitant le sulfate neutre de spartéine par l'iodure de baryum. Après séparation du sulfate de baryum, la liqueur fut divisée en trois parties.

La première, mise dans un cristallisateur, a abandonné par refroidissement

dissement à l'air libre de gros cristaux prismatiques qui, chauffés pendant 4 h. à 110-120°, ont perdu 3.98 0/0 d'eau.

Substance.....	1,105
Perte après 4 heures à 110-120°...	0,044
Trouvé : H ² O 0/0.....	3.98
Calculé pour C ²⁵ H ²⁶ N ² , 2HI + H ² O : H ² O 0/0....	3.54

La deuxième partie, évaporée au bain-marie en consistance suffisante, refroidie et amenée à cristalliser par agitation a laissé déposer des cristaux, dans lesquels l'eau de cristallisation a été dosée. Nous avons trouvé les résultats suivants :

Substance.....	1,278
Perte après 4 heures à 110-120°...	0,042
Trouvé : H ² O 0/0.....	3.29

La troisième partie, évaporée à l'étuve à la température de 80°, jusqu'à cristallisation, s'est en partie déshydratée. Les cristaux obtenus n'ont perdu à 110-120° que 2,32 0/0 d'H²O.

Substance.....	1,797
Perte après 4 heures à 110-120°...	0,042
Trouvé : H ² O 0/0.....	2.32

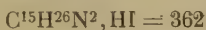
La cristallisation à 80°, n'a donc pas fourni le sel anhydre attendu, mais un sel partiellement privé de son eau de cristallisation.

Il est donc probable que M. DEMANDRE en concentrant son liquide à feu nu, ainsi du reste qu'il l'indique page 32 de sa thèse, a déshydraté complètement son sel, sans opérer une cristallisation véritable.

On peut donc considérer comme seule forme cristallisée du diiodhydrate de spartéine, l'hydrate à une molécule d'eau de MM. MOUREU et VALEUR.

Le point de fusion du diiodhydrate anhydre est de 225° en tube capillaire, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -16^{\circ},2$.

Monoiodhydrate de spartéine.

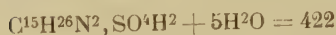


Ce sel a été préparé pour la première fois par BAMBERGER (*Lieb. ann.*, 1889, p. 368). MM. MOUREU et VALEUR (*loc. cit.*) l'ont obtenu également en traitant la spartéine par l'acide iodhydrique, épuisant le produit obtenu par l'éther, puis faisant cristalliser le résidu dans l'eau bouillante.

Enfin, M. DEMANDRE l'a obtenu en faisant agir le sulfate basique de spartéine sur l'iodure de baryum.

Point de fusion 234-235° (corrigé). Pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool méthylique absolu à 8 0/0 $[\alpha]_D = -10^{\circ},06$.

Sulfate neutre de spartéine.

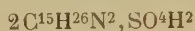


Le sulfate neutre est le sel de spartéine le plus anciennement connu, en même temps que le seul employé en thérapeutique, où il a été introduit par GERMAIN SÉE.

On le prépare directement à partir du genêt, ou, encore en saturant, en présence de l'eau, la spartéine par l'acide sulfurique titré ; on évapore une partie de l'eau et on précipite le sulfate de spartéine formé, par l'acétone.

Pour répondre aux essais du Codex (édit. 1908), le sulfate neutre de spartéine officinal doit cristalliser avec $5H^2O$; desséché à 100° , son point de fusion doit être 145° ; enfin, comme pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 2 0/0, $[\alpha]_D = -22^\circ$.

Sulfate basique de spartéine.



Le sulfate basique de spartéine n'a pu être isolé. M. DEMANDRE en a préparé une solution en saturant à l'aide du carbonate de baryte la moitié de l'acide sulfurique du sulfate neutre. Il a ainsi obtenu une solution titrée dont le pouvoir rotatoire, pour une concentration de 5 0/0, est pour le sel supposé anhydre $[\alpha]_D = -20^\circ$.

Picrate de spartéine.



Ce sel a été préparé par STENHOUSE en précipitant la spartéine en solution alcoolique par l'acide picrique également en solution alcoolique. Longues aiguilles jaunes fondant à 208° (corrigé) et se décomposant presque aussitôt.

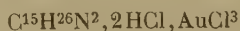
Chloroplatinate de spartéine.



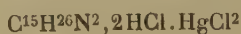
Ce sel double s'obtient en précipitant, par un excès de bichlorure de platine, la spartéine dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu. Le précipité obtenu est dissous dans de l'acide chlorhydrique chaud ; le chloroplatinate cristallise par refroidissement.

On a décrit également les autres sels suivants :

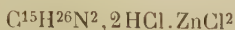
Chloroaurate de spartéine (STENHOUSE).



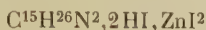
Chloromercurate de spartéine (STENHOUSE).



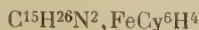
Chlorozincate de spartéine (MILLS).



Iodozincate de spartéine (MILLS).



Ferrocyanure acide de spartéine (H. BECKURTS).



Tels sont les sels de spartéine qui, à notre connaissance, aient été préparés jusqu'à présent.



NOUVEAUX SELS DE SPARTÉINE

1° SELS DÉRIVÉS DES ACIDES MINÉRAUX

Chlorates de spartéine.

Nous avons pu obtenir deux combinaisons stables et très bien cristallisées de la spartéine avec l'acide chlorique : le *chlorate neutre* ou *dichlorate* $C^{15}H^{26}N^2, 2ClO^3H$; et le *chlorate basique* ou *monochlorate* $C^{15}H^{26}N^2, ClO^3H$.

Tous deux s'obtiennent avec une grande facilité, en décomposant par le chlorate de baryte les sulfates de spartéine correspondants.

Chlorate neutre de spartéine.



Préparation. — On prépare le chlorate neutre de spartéine en traitant une solution aqueuse de 4^{gr},22 de sulfate neutre de spartéine par une solution aqueuse de 3^{gr},22 de chlorate de baryte. On porte à l'ébullition, on sépare le sulfate de baryte formé, on s'assure que le filtratum ne renferme ni sulfate ni baryum et on évapore au bain-marie. On pousse la concentration jusqu'à ce que le liquide commence à se colorer légèrement en rose violacé ; on met alors la capsule dans une cloche à dessécher et on termine l'évaporation à froid dans le vide sulfurique.

Le chlorate de spartéine se dépose en cristaux cubiques assez volumineux légèrement teintés en rose. Cette coloration est d'au-

tant plus accentuée que l'action de la chaleur a été prolongée davantage.

Pour obtenir des cristaux incolores, on fait recristalliser le sel dans un mélange d'alcool et d'éther.

Propriétés. — Le chlorate neutre de spartéine cristallise anhydre; en effet, 2^{gr},198 de substance laissés dans le vide sulfurique à froid pendant une huitaine de jours, n'ont éprouvé qu'une perte de poids correspondant à 0,1 0/0 environ d'eau, alors que pour une molécule d'eau de cristallisation, la perte aurait dû être de 4,7 0/0.

Le dichlorate de spartéine se décompose avec explosion et sans fondre à 147° au bloc Maquenne.

Le pouvoir rotatoire, pris dans l'eau et pour une concentration de 5 0/0 environ, a donné les résultats suivants :

Substance = 1.0813 $v = 20$ $l = 2$ $\alpha = -2^{\circ}30'$
d'où $[\alpha]_D = -23^{\circ}12'$

Le dichlorate de spartéine est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, par contre il est insoluble dans l'éther.

Composition. — On a établi la composition du chlorate neutre de spartéine en y dosant le chlore. Nous avons pour cela employé le procédé de BUNSEN : on décompose le chlorate à chaud par l'acide chlorhydrique concentré; on recueille les gaz qui se dégagent dans une solution d'iodure de potassium au dixième, et on dose l'iode déplacé par une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

L'opération a été effectuée dans l'appareil préconisé par M. BAUBIGNY pour le dosage du mélange des halogènes, et qui convient parfaitement pour ce genre d'opération. Nous avons opéré au bain d'huile à une température maxima de 110° et dans un courant lent d'anhydride carbonique.

Les résultats ont été les suivants :

Substance	0 ^{gr} ,1102
Hyposulfite de sodium N/10....	32 ^{cc} ,7
Trouvé : I 0/0	376.8
Acide chlorique 0/0.....	41.79
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² ,2ClO ³ H : I 0/0...	378
ClO ³ H 0/0...	41.93

Chlorate basique de spartéine.



Préparation. — Le monochlorate de spartéine s'obtient par double décomposition entre le sulfate basique de spartéine et le chlorate de baryte.

On a préparé d'abord le sulfate basique de spartéine par le procédé indiqué par M. DEMANDRE, en traitant le sulfate neutre de spartéine par le carbonate de baryte, jusqu'à réaction alcaline au tour-

nesol. On ajoute alors le chlorate de baryte en quantité théorique : soit les proportions suivantes :

Sulfate neutre de spartéine.....	21 ^{gr} ,10
Carbonate de baryte.....	4,925
Chlorate de baryte.....	8,05
Eau distillée.....	100 ^{cc}

On porte à l'ébullition, on s'assure que le sulfate basique est bien décomposé et que le filtratum ne contient ni sulfate ni baryum; on concentre au bain-marie, on termine l'opération dans le vide sulfurique à froid. Le monochlorate se dépose bientôt en cristaux prismatiques incolores, qui deviennent à la longue légèrement jaunâtres.

Le monochlorate de spartéine cristallise anhydre. En effet, la perte d'eau par exposition dans le vide sulfurique est insensible comme en témoigne l'essai suivant :

Substance.....	3,924
Perte après 5 jours dans le vide sulfurique..	0,012
Trouvé : H ² O 0/0.....	0.30
Calculé pour C ¹³ H ²⁶ N ² , ClO ³ H, H ² O : H ² O 0/0.	5.34

Comme pour le dichlorate, la perte peut être attribuée à un peu d'eau d'interposition du produit, simplement séché à l'air.

Propriétés. — Le monochlorate de spartéine fond à 139°-140° au bloc Maquenne, en un liquide blanc qui ne tarde pas à s'oxyder à l'air, brunit, puis noircit et se décompose avec *explosion* vers 200-205°.

Le monochlorate de spartéine est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, un peu moins dans l'éther.

Le pouvoir rotatoire, pris dans l'eau et pour une concentration de 5 0/0, a donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{l} P = 4.1311 \quad \nu = 20 \quad l = 2 \quad \alpha = -1,51 \\ \text{d'où} \quad [\alpha]_D = -16^{\circ}3 \end{array}$$

Composition. — Comme pour le dichlorate de spartéine, nous avons dosé le chlore par le procédé de BUNSEN, en nous servant de l'appareil de BAUBIGNY.

Les résultats ont été les suivants :

Substance.....	0,1169
Hyposulfite de sodium N/10.....	21 ^{cc} ,9
Trouvé : Iode 0/0	237.9
— ClO ³ H 0/0	26.38
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , ClO ³ H. 10/0....	239 ClO ³ H 0/0.... 26.53

Perchlorates de spartéine.

Comme avec l'acide chlorique, la spartéine forme avec l'acide perchlorique deux combinaisons stables et très bien cristallisées.

Le *perchlorate neutre* ou *diperchlorate* $C^{15}H^{26}N^2, 2ClO^4H + 2H^2O$ et le *perchlorate basique* ou *monoperchlorate* $C^{15}H^{26}N^2, ClO^4H$.

Perchlorate neutre de spartéine.



Préparation. — Le diperchlorate de spartéine s'obtient par double décomposition entre le sulfate neutre de spartéine et le perchlorate de baryte.

A une solution de 4^{gr},08 de perchlorate de baryte dans 50 gr. d'eau, on ajoute une solution de 4^{gr},22 de sulfate neutre de spartéine dans 25 cc. d'eau; on porte à l'ébullition pendant quelques minutes, on sépare le sulfate de baryte précipité. On s'assure que le filtratum ne précipite ni par l'acide sulfurique étendu, ni par le chlorure de baryum. On évapore au bain-marie jusqu'à concentration convenable. Après refroidissement, le perchlorate de spartéine se dépose, par agitation, en petits cristaux prismatiques.

Propriétés. — Le diperchlorate de spartéine cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd presque complètement dans le vide sulfurique.

Substance.....	1 ^{gr} 533
Perte après 8 jours de séjour dans le vide..	0,108
Trouvé: $H^2O/0$	7.04
Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, 2ClO^4H + 2H^2O : H^2O 0/0$...	7.64

Le diperchlorate de spartéine est soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'acétone, l'alcool à 95°, insoluble dans l'éther qui le précipite de ses solutions alcooliques ou cétoniques sous forme d'une poudre cristalline.

Chauffé en tube capillaire et au bain d'acide sulfurique, le perchlorate neutre de spartéine fond à 78°, le même sel anhydre fond au bloc Maquenne à 265°. Il se décompose avec explosion au-dessus de 300°.

Pouvoir rotatoire. — En solution aqueuse et pour une concentration d'environ 5 0/0, le diperchlorate de spartéine a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -17^{\circ},30$.

$$\alpha = -1,45 \quad P = 1^{gr},0110 \quad v = 20 \quad l = 2$$

Composition. — La composition du perchlorate neutre de spartéine a été établie:

1° Par un dosage acidimétrique, effectué dans les conditions indiquées par MM. MOUREU et VALEUR, et que nous avons eu l'occasion d'employer également pour d'autres sels de spartéine.

0^{gr},471 de perchlorate, soit la millièmes partie du poids moléculaire, dissous dans 20 cc. d'eau, exigent 10^{cc},2 de soude décimorale pour faire virer la phtaléine du phénol (théorie 10^{cc}).

Il se forme dans cette opération un précipité dont nous parlerons tout-à-l'heure;

2° Par un dosage d'azote, qui a été effectué selon la méthode de Dumas.

Substance:.....	0,2222
Volume d'azote humide v.....	12 ^{cc} 1
T = 16° H = 762 mm. H — f = 746 ^{mm} 3	
Trouvé : N 0/0.....	6,32
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , 2ClO ⁴ H : N 0/0.....	6,43

Action des alcalis. — Quand, à une solution aqueuse et assez concentrée de diperchlorate de spartéine, on ajoute une solution de soude décinormale, en quantité strictement nécessaire pour neutraliser une molécule d'acide perchlorique, on obtient un précipité qui, faible d'abord, augmente et se dépose peu à peu. Dans une opération, on a pris, par exemple, 0^{gr},471 de diperchlorate de spartéine, on a ajouté 10 cc. de soude décinormale et on a obtenu 0^{gr},268 de précipité blanc cristallin. Ce précipité, séché et calciné, se décompose sans laisser de résidu. C'est donc une matière organique qu'un examen plus approfondi nous a démontré être du monoperchlorate de spartéine.

La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation :



Monoperchlorate de spartéine.



Préparation. — Nous avons utilisé, pour cette préparation, l'action des alcalis qui, ainsi que nous l'avons vu, décompose le diperchlorate en monoperchlorate.

A une solution de 9^{gr},42 de diperchlorate de spartéine dans environ 100 cc. d'eau, on ajoute de la soude normale en quantité théorique soit 20 cc. Le monoperchlorate précipite immédiatement, on le recueille, on l'essore et quand il est sec, on le soumet à une cristallisation dans un mélange d'acétone et d'eau.

Propriétés. — Le monoperchlorate est presque insoluble dans l'eau, l'alcool éthylique, l'éther. Par contre, il est assez soluble dans l'alcool méthylique et l'acétone. Ce sel cristallise anhydre; en effet, l'exposition pendant plusieurs jours dans le vide sulfurique ne lui fait subir qu'une perte insignifiante provenant d'un peu d'eau d'interposition :

Substance.....	2,236
Perte après 4 jours.....	0,003

Comme le diperchlorate, le monoperchlorate se décompose en

explosant à une température assez élevée. Son point de fusion pris en bloc Maquenne est de 171° ; à 264° , le sel commence à se décomposer (il se dégage, en effet, à cette température une odeur très nette de spartéine), il n'est complètement détruit qu'à une température plus élevée et dépassant 300° .

Le pouvoir rotatoire pris dans l'alcool méthylique nous a donné :

$$\begin{array}{l} P = 0^{\text{sr}}9908 \quad \nu = 2 \quad \alpha = -1,45' \\ \text{d'où} \quad [\alpha]_D = -17^{\circ}6 \end{array}$$

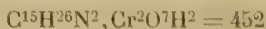
Dans l'acétone et pour une concentration plus faible, on a :

$$\begin{array}{l} P = 0,7592 \quad \nu = 20^{\text{cc}} \quad l = 2 \quad \alpha = -1,45' \\ \text{d'où} \quad [\alpha]_D = -16^{\circ}3 \end{array}$$

La composition du monoperchlorate de spartéine a été établie par un dosage d'azote effectué par la méthode de Dumas.

Substance.....	0,2975
Volume d'azote humide v.....	21,9
T = 15° H = 761 mm. H — l = 746 ^{mm} 2	
Trouvé N 0/0	8,60
Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{N}^2, \text{ClO}^4\text{H} : \text{N}$	8,35

Dichromate de spartéine.



Modes de formation. — Chaque fois qu'à une solution d'un sel neutre de spartéine, on ajoute une solution de dichromate de potassium, on obtient, après un temps qui varie suivant la concentration des solutions, un précipité cristallin de dichromate de spartéine.

Avec le sulfate neutre de spartéine, par exemple, la réaction est représentée par l'équation suivante :



Le dichromate de spartéine se forme également quand, à une solution d'un sel de spartéine, on ajoute, soit une solution de chromate jaune de potassium et qu'on acidule le mélange par un acide fort, soit, plus simplement, une solution d'acide chromique.

Enfin, le dichromate de spartéine se forme par l'action directe de l'acide chromique sur la spartéine en présence de l'eau.

Préparation. — A une solution froide de 4^{sr},22 de sulfate neutre de spartéine dans 50 cc. d'eau distillée, on ajoute une solution également froide de 2^{sr},94 de dichromate de potassium dans 100 cc. d'eau. Le mélange reste d'abord limpide; après quelques minutes, on voit flotter quelques cristaux qui ne tardent pas à gagner le fond du ballon. On agite alors fortement le mélange, qui se remplit de plus en plus d'une poudre cristalline jaune. On recueille le

sel sur un filtre, on lave plusieurs fois à l'eau distillée froide, on essore et on sèche à l'air libre à l'abri de la lumière.

Purification. — Ainsi préparé, le sel contient toujours des traces de sulfate. Pour le purifier, on le fait dissoudre dans au moins 20 fois son poids d'eau distillée bouillante et on filtre dans un cristalliseur. Par refroidissement lent, le sel se dépose à l'état pur sous forme de longues aiguilles prismatiques d'un beau jaune orangé, presque rouge; obtenus par cristallisation troublée, les cristaux ont la forme et la couleur primitives.

Propriétés. — Le dichromate de spartéine cristallise anhydre; 0^{gr},969 de sel pulvérisé, maintenus dans le vide sulfurique pendant deux, puis quatre jours, n'ont perdu que 0^{gr},002 que l'on peut attribuer à un peu d'eau interposée.

Le dichromate de spartéine est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool à 90°, il est complètement insoluble dans l'acétone et le chloroforme. En vue d'une application possible au dosage de la spartéine, nous avons tenu à en déterminer exactement la solubilité dans l'eau froide.

Solubilité dans l'eau. — 0^{gr},952 de sel pulvérisé et séché sont mis dans un ballon avec 50 cc. d'eau distillée et maintenus pendant 5 jours à une température variant entre 18° et 20°.

On a agité le mélange plusieurs fois par jour.

Une prise d'essai de 9^{gr},937, évaporée dans le vide sulfurique à froid, a laissé un résidu de 0^{gr},023 indiquant une solubilité dans l'eau froide de 2 0/0 environ.

Une autre prise d'essai, évaporée avec précaution au bain-marie et desséchée sur l'acide sulfurique, a laissé comme résidu 0^{gr},025 ce qui donne sensiblement les mêmes résultats.

Dans ces conditions, la formation de dichromate de spartéine ne pouvant pas s'appliquer à un dosage rigoureux de cet alcaloïde, sans faire intervenir un terme de correction, nous avons abandonné ces essais.

Action de la lumière. — Dans la préparation du sel nous avons indiqué qu'il fallait en opérer la dessiccation à l'abri de la lumière. En effet, le dichromate de spartéine, sous l'influence des rayons solaires, prend une coloration de plus en plus foncée; après un certain temps, surtout pour les parcelles qui touchent les parois du flacon, cette coloration est presque brune; toutefois la composition du sel n'est pas changée.

Action de la chaleur. — Chauffé en tube capillaire au bain d'acide sulfurique, le dichromate de spartéine brunit vers 90°, devient vert foncé vers 110° et se décompose avec projection vers 128-129°.

Si on en chauffe une certaine quantité dans une étuve, on observe que, jusque vers 100°, le corps ne change pas d'aspect; à partir de cette température, il prend une coloration jaune plus

foncée, puis devient marron; vers 114-115° il noircit, pour s'enflammer spontanément vers 128°, en augmentant considérablement de volume. Si on retire de l'étuve et qu'on chauffe au rouge sombre sur une flamme de bec Bunsen, toute la spartéine est détruite et se réunit sur les parois de la capsule en un charbon brun noirâtre qui disparaît sous l'action prolongée de la chaleur. Il ne reste plus finalement qu'un résidu vert sombre constitué uniquement par du sesquioxyde de chrome pur.

Les cendres sont reprises par un peu d'eau bouillante; la liqueur filtrée ne donne aucune réaction au tournesol, ni aucun précipité avec le chlorure de baryum. Le sulfate de potasse a donc été complètement éliminé par la seconde cristallisation.

Composition. — La composition du dichromate de spartéine se déduit aisément de la quantité de sesquioxyde de chrome qu'il laisse à la calcination.

Substance.....	1 ^{gr} , 397
Cr ² O ³	0,472
Trouvé Cr 0/0	23.11
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , Cr ² O ⁷ H ² : Cr 0/0	23.05

Comme on l'a vu, le dichromate de spartéine se forme avec la plus grande facilité et dans les circonstances les plus diverses; aussi est-il assez curieux de constater qu'il ait échappé aux auteurs qui ont réalisé l'oxydation de la spartéine au moyen de l'acide chromique (WILLSTAETTER et MARX : *Ber der d. chem. Gesell.*, t. 38, p. 1777); (MOUREU et VALEUR : *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 33, p. 1238).

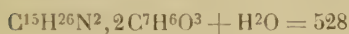
2° SELS DÉRIVÉS DES ACIDES ORGANIQUES

Les combinaisons de la spartéine avec les acides organiques sont peu nombreuses.

On ne connaît guère jusqu'à présent que le picrate de spartéine, qui s'obtient avec la plus grande facilité (voyez page 8).

MILLS a préparé l'oxalate de spartéine, mais ce corps cristallise très difficilement. Nous avons essayé de préparer diverses combinaisons cristallines, soit en partant de l'acide et de la base, soit par double décomposition entre le sel de baryte et le sulfate de spartéine. Les acides acétique, lactique, isovalérique, benzoïque n'ont pas donné de résultats appréciables. Seul, l'acide salicylique forme avec la spartéine une combinaison saline que nous allons étudier.

Salicylate neutre de spartéine.



Composition centésimale

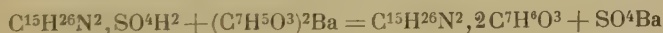
Spartéine.....	44,31
Acide salicylique.....	52,27
Eau.....	3,41

Quand on met en présence deux solutions concentrées de sulfate neutre de spartéine et de salicylate de soude, on obtient un précipité abondant qui se dissout dans un grand excès d'eau. Si au contraire, on mélange deux solutions étendues et que l'on chauffe au bain-marie, le mélange limpide ne tarde pas à se remplit de gouttelettes huileuses qui se réunissent d'abord à la surface pour, de là, gagner le fond du vase. Quand le précipité est assez abondant, on l'isole et on le dissout dans un peu d'acétone. Par évaporation de ce solvant on obtient des groupes étoilés de cristaux donnant les réactions de la spartéine et des salicylates, mais renfermant également du sulfate de soude.

Au contraire, si on s'adresse au salicylate de baryte, on obtient le salicylate neutre de spartéine absolument pur.

Préparation. — On dissout 12 gr. de salicylate de baryte dans 120 gr. d'eau distillée, on porte à l'ébullition et on y ajoute une solution de 10 gr. de sulfate neutre de spartéine dans 30 gr. d'eau. On laisse l'ébullition se continuer pendant quelques minutes; on sépare le sulfate de baryte formé, on s'assure que le filtratum ne contient ni sulfate ni baryte et on évapore au bain-marie dans un ballon jusqu'à ce qu'il se forme à la surface des taches huileuses, on met alors dans un cristalliseur; par refroidissement, il se dépose des cristaux prismatiques ayant une légère teinte rosée. Une nouvelle évaporation des eaux mères abandonne de nouveaux cristaux plus colorés que les premiers.

La réaction qui donne naissance au salicylate de spartéine est représentée par l'équation suivante :



Propriétés. — Chauffé au bain d'acide sulfurique, en tube capillaire, le salicylate de spartéine fond à 78° en un liquide jaune ambré qui recristallise par refroidissement, pour fondre ensuite à la même température. Il est peu soluble dans l'eau froide; plus soluble dans l'eau chaude, l'acétone et l'alcool à 90°.

Il cristallise, avec une molécule d'eau comme en témoigne l'essai suivant :

Substance.....	0,616
Perte après 3 heures à 80°.....	0,020
Trouvé: H ² O 0/0.....	3.24
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , 2C ⁷ H ⁶ O ³ + H ² O : H ² O 0/0	3.40

Le pouvoir rotatoire a été pris dans l'alcool absolu.

$P = 1,0282$ $v = 29$ $l = 2$ $\alpha = -0,52$
d'où $[\alpha]_D = -8,42$

Composition. — La composition du salicylate de spartéine a été établie par un dosage acidimétrique et ce dernier confirmé par le dosage de l'acide salicylique et celui de la spartéine.

Le dosage acidimétrique a été fait selon la méthode préconisée par MM. MOUREU et VALEUR.

0^{gr},528 de salicylate neutre de spartéine, soit la millième partie du poids moléculaire, dissous dans 20 cc. d'alcool à 90°, ont exigé 10 cc. de liqueur décimormale de soude, pour faire virer la phthaléine du phénol. Avec l'hélianthine les résultats sont identiques quoiqu'ils paraissent faux au premier abord. En effet, le salicylate neutre de spartéine en solution dans l'alcool est alcalin à l'hélianthine et il faut 13 cc. d'acide sulfurique décimormal pour obtenir le virage.

J'ai d'abord essayé l'alcool employé ; 20 cc. d'alcool additionnés de trois gouttes d'hélianthine virent au jaune et il faut 2^{cc},9 d'acide sulfurique décimormal pour faire virer au rouge. D'un autre côté, l'acide salicylique est neutre à l'hélianthine ; en effet, 0^{gr},168 d'acide salicylique dissous dans 20 cc. du même alcool et alcalinisés à l'hélianthine exigent 2^{cc},9 d'acide sulfurique décimormal pour obtenir le virage. Notre sel renfermant deux molécules d'acide salicylique, il nous faudra 10 cc. pour saturer la deuxième molécule et 2^{cc},9 pour les 20 cc. d'alcool, ce qui explique le volume d'acide sulfurique décimormal nécessaire pour doser le salicylate neutre de spartéine avec l'hélianthine.

Dosage de l'acide salicylique. — Le salicylate de spartéine est traité à chaud par de l'acide sulfurique étendu, la spartéine est transformée en sulfate de spartéine, tandis que l'acide salicylique mis en liberté vient surnager le liquide. On épuise plusieurs fois la liqueur par l'éther qui dissout l'acide salicylique. On lave cet éther, on le fait évaporer, on sèche le résidu et l'on obtient un produit blanc qui fond à 156° et donne la réaction de l'acide salicylique.

1 gramme de substance a donné 0^{gr},52 d'acide salicylique, soit trouvé 52 0/0.

Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, 2C^7H^6O^3 + H^2O$: acide salicylique 0/0.. 52,27

Dosage de la spartéine. — A la liqueur précédente, dont on a extrait l'acide salicylique, on ajoute un excès de soude caustique qui met en liberté la spartéine.

Cette dernière vient surnager le liquide sous forme d'un liquide huileux, incolore. On épuise plusieurs fois par l'éther, on lave

cet éther, on le sèche sur du sulfate de soude anhydre et on le fait évaporer. On obtient ainsi 0^{gr},45 d'une huile incolore à odeur poivrée qui rougit fortement le papier de phthaléine du phénol.

Cette huile jaunit rapidement même dans le vide sulfurique où on l'avait mise à dessécher. La théorie demandait pour 1 gr. de salicylate 0^{gr},442 de spartéine.

Ces deux dosages confirment bien le dosage alcaloïdique, en même temps qu'ils établissent la formule du salicylate neutre de spartéine.

CHAPITRE II

CONSTITUTION DU PERIODURE DE SPARTÉINE

En faisant cristalliser dans l'alcool bouillant le précipité obtenu par l'action de l'iode sur la spartéine en solutions étherées, BERNHEIMER obtint le periodure de spartéine, sous forme de cristaux verts, stables à l'air, dont il fit l'analyse et auxquels il assigna la formule $C^{15}H^{26}N^2I^3$ (*Gazetta chimica italiana*, 1883, p. 451).

M. DEMANDRE (*loc. cit.*), en traitant le diiodhydrate de spartéine soit par l'essence de térébenthine, soit par une solution neutralisée d'eau oxygénée à 12 volumes, obtint un précipité noir qui, dissous dans l'alcool bouillant, cristallise par refroidissement en aiguilles vertes. M. DEMANDRE lui trouva la composition $C^{15}H^{26}N^2, I^3$ et représenta sa formation par l'équation suivante :



M. LINARIX (*Th. Ph.*, Paris, 1909), dans un travail étendu sur les periodures des bases organiques se borne à mentionner le periodure de spartéine et le représente par la formule $C^{15}H^{26}N^2HI, I^2$ dont il ne donne pas la démonstration; il semble d'ailleurs avoir ignoré le travail de M. DEMANDRE.

Le dictionnaire de BEILSTEIN indique comme formule $C^{15}H^{26}N^2I^3$ et $C^{15}H^{26}N^2HI, I^2$ (?), la seconde formule semblant douteuse ainsi que l'indique le point d'interrogation. Il renvoie du reste pour le periodure de spartéine au mémoire de BERNHEIMER.

Par contre, le livre de Brühl, *Die Pflanzen alcaloïde*, édition 1900, p. 152, indique la formule $C^{15}H^{26}N^2HI, I^2$ sans aucune autre mention bibliographique que le travail de BERNHEIMER.

Enfin, dans un travail récent publié dans le Bulletin du syndicat des pharmaciens de la Côte-d'Or (30^e année, 2^e série, p. 21), M. DEMANDRE ayant, comme nous, constaté que M. LINARIX attribue au periodure de spartéine, sans d'ailleurs la démontrer, la formule $C^{15}H^{26}N^2, HI, I^2$, est revenu sur la question. Des nouvelles expériences auxquelles il s'est livré il conclut que cette démonstration n'est pas possible et déclare s'en tenir à la formule $C^{15}H^{26}N^2I^3$.

Tel était l'état de la question quand nous l'avons abordée avec le dessein d'établir quelle est des deux formules $C^{15}H^{26}N^2I^3$ et $C^{15}H^{26}N^2HI, I^2$, celle qu'il convient d'attribuer au periodure de spartéine.

Pour élucider ce point, nous avons préparé le periodure de spar-
tène par la méthode de M. DEMANDRE et, après l'avoir purifié par
cristallisation dans l'alcool, nous y avons dosé l'iode total et l'iode
d'addition.

Pour l'iode total, la méthode employée a été celle indiquée par
le Codex 1908 pour le dosage de l'iodoforme et qui est une simpli-
fication du procédé de CARIUS.

A 0^{gr}584 de periodure pulvérisé, on ajoute 20 cc. de solution de
nitrate d'argent à 50/0 un peu d'acide azotique étendu, et on laisse
réagir à une douce chaleur pendant quelque temps. Il se forme
de suite un abondant précipité blanc qui va s'accroissant. On ajoute
encore un peu d'acide azotique étendu et on maintient le tout au
bain-marie bouillant pendant une heure. L'iodure d'argent formé
a été lavé, séché à 200° et pesé.

Substance	0,584
AgI.....	0,666
Trouvé: I 0/0.....	61.64
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² HI, I ₂ : I 0/0	61,85

Pour l'iode d'addition, nous avons essayé plusieurs procédés,
entre autres celui que M. LINARIX indique, page 25 de sa thèse, et
que nous n'avons pas suivi pour les raisons que nous allons indi-
quer.

La méthode employée par M. LINARIX, et à laquelle il a eu fré-
quemment recours pour le dosage de l'iode d'addition, consiste
dans l'emploi d'une solution alcaline titrée d'acide arsénieux. Il
dissout le periodure dans l'alcool et verse dans cette solution la
liqueur arsénieuse, jusqu'à décoloration. L'iode d'addition passe
à l'état d'acide iodhydrique et sa quantité se déduit aisément du
volume de la liqueur arsénieuse employée.

Ce procédé contient une cause d'erreur. Quand on verse la
solution arsénieuse alcaline dans la solution de periodure, une
partie de l'iode se combine avec le bicarbonate de potassium et
les quantités d'iode trouvées doivent être trop faibles; en effet, si
on fait un essai avec deux solutions décimales, l'une d'acide
arsénieux alcaline, préparée suivant les indications de M. LINA-
RIX, l'autre, d'iode, on constate que, lorsque l'on verse la solution
d'iode dans la liqueur arsénieuse, il faut exactement 10 cc. pour
décolorer un volume égal de solution d'iode. Si, au contraire, on
agit inversement, et qu'à 10 cc. de solution d'iode, on ajoute la
liqueur arsénieuse, en opérant dans les mêmes conditions de tem-
pérature et de durée, il suffira de 9^{cc},75 pour effectuer la décolo-
ration (1).

(1) Dans une communication récente à la Société chimique de France,
M. V. AUGER a montré que cette méthode directe peut néanmoins être employée,
si on prend la précaution de saturer le milieu d'acide carbonique, en opérant
en présence d'eau de Seltz, par exemple.

Nous avons préféré employer le procédé suivant :

Le periodure, finement pulvérisé, est agité avec un excès de solution décimale d'hypo-sulfite de soude; après dissolution complète, on détermine l'excès d'hypo-sulfite au moyen de la liqueur décimale d'Iode. C'est, en somme, la méthode déjà suivie par M. Liebig (Th. Ch., Paris 1826) pour d'autres periodures, avec cette différence que le periodure a été dissous directement dans la solution d'hypo-sulfite au lieu d'être, au préalable, dissous dans l'alcool.

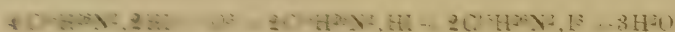
Les résultats ont été les suivants :

Substance	0 ^{gr} 370
Hypo-sulfite de soude N. 10.....	25 ^{cc}
Iode N 10	13
Poids, 10 %	41.18
Calculé pour $C^{13}H^{26}N^2.HI.I^2$ P.O.O	41.23

Ces deux dosages d'Iode démontrent que le periodure de sparteine obtenu par la méthode de M. DEMANURE est, en réalité, un dihydrate de sparteine et répond, par suite, à la formule $C^{13}H^{26}N^2.HI.I^2$.

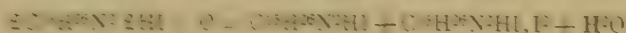
Il nous reste maintenant à discuter l'équation qui représente la formation du periodure de sparteine dans la réaction de M. DEMANURE, c'est-à-dire dans l'oxydation du dihydrate par l'eau oxygénée.

Nous avons vu plus haut que, d'après cet auteur, la réaction serait représentée par l'équation :



M. DEMANURE a cru la vérifier en pesant la quantité de periodure précipité et en établissant, d'autre part, la présence du monohydrate de sparteine dans la liqueur.

Puisque le periodure de sparteine a une formule différente, il faut, de toute nécessité, rectifier ainsi l'équation :

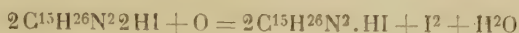


La formule $C^{13}H^{26}N^2.HI.I^2$ ne différant de la formule $C^{13}H^{26}N^2.I^3$ que par un atome d'hydrogène en plus, il s'ensuit que la détermination pondérale de M. DEMANURE s'applique aussi bien à notre équation qu'à la sienne; les deux équations ne diffèrent d'ailleurs que par la quantité d'oxygène actif mis en œuvre.

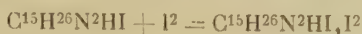
Dans l'impossibilité de mesurer cet oxygène actif, la détermination de la composition du periodure nous fournit l'équation exacte de sa formation. On peut, des lors, considérer cette formation comme présentant les deux phases suivantes :

Dans une première phase, l'eau oxygénée oxyde le dihydrate

de spartéine avec formation de monoiodhydrate et mise en liberté d'iode :



Dans une seconde phase, l'iode mis en liberté se fixe sur une molécule de monoiodhydrate et le transforme en périodure.



S'il en est ainsi, l'addition d'iode à la solution de monoiodhydrate de spartéine doit précipiter une nouvelle quantité de périodure. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie.

Action de l'iode sur le monoiodhydrate de spartéine.

A 1^{er},810 de monoiodhydrate de spartéine dissous dans 100 cc. d'H²O, on ajoute 1^{er},27 d'iode dissous dans 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium au cinquième. La réaction s'effectue à froid, en a d'abord un précipité jaune, qui rougit, puis noircit rapidement et se réunit au fond du vase à expérience, tandis que la liqueur surnageante devient incolore. On essore le précipité, on le sèche à l'air libre et on obtient ainsi 2^{er},950 d'un produit qui, épuisé par l'alcool bouillant, donne 1^{er},978 de cristaux verts de périodure dont l'analyse a fourni les chiffres suivants :

Iode d'addition.

Substance	0 ^{gr} 230
Hyposulfite de soude N/10.....	20 ^{cc}
Iode N/10.....	12,6
Trouvé I0/0	10.86
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , HI, I ² ; I ² 0/0....	41.23

Iode total.

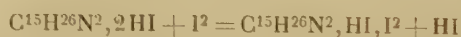
Substance	0 ^{gr} ,587
AgI	0,649
Trouvé : I0/0.....	61.25
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , HI, I ² ; I ³ 0/0.....	61.85

Cette réaction constitue donc un nouveau mode de préparation du périodure de spartéine et probablement d'autres périodures.

Action de l'iode sur le diiodhydrate de spartéine.

Étant donnée l'action de l'iode sur le monoiodhydrate de spartéine, il était intéressant de savoir comment se comporterait le diiodhydrate de spartéine en présence d'iode. Nous avons donc essayé cette réaction.

A 1^{er}.747 de diiodhydrate de spartéine anhydre dissous dans q.s. d'eau, on ajoute de la liqueur décimale d'iode. Il se forme un précipité jaune ocre, puis rouge, qui noircit et gagne le fond du vase pendant que la liqueur surnageante reste incolore. On ajoute de l'iode jusqu'à ce que la liqueur soit à peine colorée en jaune et décèle un léger excès d'iode libre. On recueille le précipité, on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage acides et colorées en jaune au début soient neutres, incolores et ne donnent qu'un trouble à peine sensible avec le nitrate d'argent. Ces eaux de lavage réunies sont titrées à la liqueur de soude normale et exigent 3^{cc}.5 pour être saturées. Ce chiffre correspond exactement à la quantité d'acide iodhydrique mis en liberté d'après l'équation.



Le précipité noir, épuisé par l'alcool bouillant, donne des cristaux verts de periodure, dont l'analyse fournit les chiffres suivants :

Iode d'addition.

Substance.....	0 ^{gr} .143
Hyposulfite de soude N/10.....	20 ^{cc}
Iode N/10.....	15,4
Trouvé : I O/O.....	40,90

Iode total.

Substance.....	0 ^{gr} .531
AgI.....	0,603
Trouvé : I O/O.....	61,35
Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, HI, I^2 : I^2$ O/O....	41.23 13 O/O.... 61 85

Le periodure de spartéine prend donc aussi naissance dans l'action de l'iode sur le diiodhydrate de spartéine avec déplacement d'une molécule d'acide iodhydrique.

Il resterait maintenant à envisager quel est le mode de liaison des atomes d'iode dans le periodure de spartéine ou plus exactement, dans le diiodure de monoiodhydrate de spartéine.

La spartéine possédant deux atomes d'azote, on peut supposer que les deux atomes d'iode supplémentaires sont fixés sur le second atome d'azote; le periodure serait alors représenté par la formule :



On pourrait trouver un argument en faveur de cette formule dans le fait que la spartéine soumise à l'action de l'eau oxygénée

fixe aisément deux atomes d'oxygène en donnant la dioxyspartéine :



Si l'on considère, au contraire, les periodures des bases mono-azotées, tels que ceux de diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HI}\cdot\text{I}^2$ de diéthyltoluidine $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HI}\cdot\text{I}^2$, etc., cette interprétation n'est plus possible. On arrive alors tout naturellement à l'hypothèse de la liaison de l'iode d'addition à l'acide iodhydrique lui-même, de manière à constituer une sorte d'acide analogue à l'acide azothydrique dans lequel l'iode fonctionnerait comme trivalent :



et dont dériverait le periodure de spartéine :



L'existence du perbromure de spartéine dont nous allons maintenant parler apporte à ce mode de représentation une incontestable vraisemblance.

Perbromure de spartéine.



Nous avons obtenu ce composé en faisant agir une solution de brome dans l'acide bromhydrique fumant, sur une solution de spartéine dans le même solvant.

A une solution de 5 gr. de spartéine, récemment distillée, dans 15^{cc} d'acide bromhydrique bouillant à 126°, on ajoute peu à peu une solution de brome renfermant 34 gr. de brome pour 100 cc. Il se forme bientôt un précipité jaune, qui se montre homogène et bien cristallisé au microscope.

On continue les additions de brome en ayant soin de broyer avec un agitateur les grumeaux qui se forment. Quand le brome ne détermine plus de précipité, on essore et on lave avec un peu d'eau. Le précipité séché à l'eau présente une belle couleur jaune et possède une faible odeur de brome. Son poids est de 12^{gr},35, c'est-à-dire sensiblement le poids théorique.

Pour le purifier, on le dissout dans une solution d'acide bromhydrique préalablement portée à l'ébullition. On observe dans ces conditions une faible perte de brome. Quoi qu'il en soit, le produit cristallise par refroidissement en beaux cristaux jaunes, qui ont été soumis à l'analyse.

Dosage de l'eau de cristallisation. — Desséché dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant, le sel ne perd pas complètement son eau de cristallisation.

Substance.....	1,033
Perte dans le vide.....	0,012
Trouvé : H ² O 0/0	1.161
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , 2HBr, Br ² + H ² O. H ² O 0/0....	3.11

Dosage du brome. — Comme pour le periodure, nous avons dosé le brome total et le brome d'addition.

Pour doser le *Brome total*, on dissout le produit dans un excès de solution arsénieuse alcaline décimorale. Après dissolution et transformation du brome d'addition en acide bromhydrique, on ajoute de l'azotate d'argent et de l'acide azotique dilué et l'on achève l'opération comme un simple dosage de brome.

Les résultats ont été les suivants :

	(I.)	(II.)
Substance.....	0,512	0,640
AgBr.....	0,394	0,489
Trouvé : Br 0/0.....	55,29	55,69
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , 2HBr, Br ² + H ² O. Br ² 0/0....		55,73

Pour doser le *Brome d'addition*, on triture le perbromure avec une certaine quantité d'iodure de potassium. Le brome actif attaque ce sel, met en liberté de l'iode qui se combine avec l'iodhydrate de spartéine, pour former du periodure. En dosant l'iode d'addition dans le periodure ainsi formé, on déduira de ce dosage la quantité de brome actif mis en œuvre et, par suite, la quantité de brome d'addition du perbromure.

Nous avons effectué ce dosage de deux façons :

1° On triture dans un mortier 0^{gr},556 de perbromure avec 1^{er},50 d'iodure de potassium et 15 cc. d'eau. La réaction s'opère presque instantanément et le précipité de periodure est formé de suite pendant que la liqueur surnageante est légèrement colorée en jaune par un peu d'iode en excès. On dissout le tout dans 60 cc. de solution décimorale d'hyposulfite de soude. L'excès d'hyposulfite est dosé par l'iode décimormal.

2° Une seconde expérience a été faite en pulvérisant 0,506 de perbromure, le mettant dans une fiole d'Erlenmeyer avec 30 cc. d'une solution d'iodure de potassium au dixième et laissant s'effectuer la réaction. Celle-ci s'effectue très lentement et n'est complète qu'après une heure environ. On dissout le tout dans 40 cc. de liqueur décimorale d'hyposulfite dont on dose l'excès comme précédemment.

Les résultats sont identiques.

	(I.)	(II.)
Substance.....	0,556	0,506
Hyposulfite N/10.....	60 ^{cc}	40 ^{cc}
Iode N/10.....	40,4	22,3
Trouvé : Br 0/0.....	28.19	27.98
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , 2HBr, Br ² : Br ² 0/0..		27.87

Le perbromure de spartéine, cristallise en beaux cristaux jaunes qui, chauffés en tube capillaire, manifestent vers 160° un léger suintement et fondent vers 193° en un liquide coloré. Il est insoluble dans l'eau.

En raison de l'insolubilité du perbromure de spartéine nous nous sommes demandé si la formation de ce corps ne pourrait pas être utilisée pour déceler la présence de la spartéine. Nous avons en conséquence déterminé la sensibilité de la réaction.

Nous avons fait pour cela usage d'une solution de sulfate de spartéine à 1 p. 10.000 et d'une solution de brome préparée en dissolvant 2 cc. de brome dans 13 cc. d'acide bromhydrique bouillant à 126°. Si, à une goutte de solution bromée, on ajoute une goutte de solution de sulfate de spartéine, on observe la formation d'un trouble qui disparaît rapidement; avec deux gouttes de solution de spartéine, le trouble est persistant. Cette réaction permet donc de déceler un centième de milligramme de sulfate de spartéine. Elle paraît inférieure au point de vue de la sensibilité à celle qui repose sur la formation de periodure de spartéine qui, d'après M. DEMANDRE serait sensible à cinq millièmes de milligramme.

CHAPITRE III

NOUVEAUX SELS DE MÉTHYLSPARTÉINIUM α

On sait, depuis les travaux de MM. MOUREU et VALEUR, qu'il existe deux séries parallèles de sels de méthylspartéinium, stéréoisomériques à l'azote. Ces auteurs ont, en effet, obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur la spartéine, deux moniodométhylates distincts $C^{15}H^{26}N^2, CH^3I$, et montré que les hydrates d'ammoniums quaternaires correspondants se décomposent par la chaleur en donnant naissance l'un et l'autre à une même base ; l' α -méthylspartéine. Ce résultat fournit une démonstration directe de la stéréoisomérisie à l'azote des deux iodométhylates de spartéine.

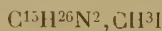
Il existe deux séries α et α' de sels de méthylspartéinium.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul sel de la série α' : l'iodométhylate α' et son iodhydrate ; encore l'obtention du premier à l'état de pureté est-elle assez laborieuse.

Au contraire, dans la série α , MM. MOUREU et VALEUR ont également préparé l'iodométhylate et son iodhydrate et M. VALEUR, le sulfométhylate α de spartéine.

Nous rappellerons brièvement les faits connus sur chacun de ces sels.

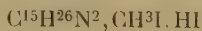
Iodométhylate de spartéine.



La spartéine traitée par l'iodure de méthyle soit à froid, ou au bain-marie, en présence d'alcool méthylique, fournit un mélange d'iodométhylates α et α' , dont il est facile de séparer par simple cristallisation dans l'eau l'iodométhylate α .

Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -22^{\circ},75$ en solution aqueuse à 8 0/0.

Iodhydrate d'iodométhylate α de spartéine.



Ce corps prend naissance, à côté de son isomère α' , dans l'action de l'iodure de méthyle sur la spartéine en solution dans l'alcool méthylique à 100-110° et en tube scellé.

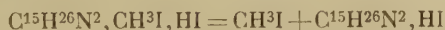
MM. MOUREU et VALEUR le préparent facilement par synthèse directe en combinant à froid l'acide iodhydrique à l'iodométhylate α ; le corps a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -17^\circ,15$. Traité par la soude jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine du phénol, il régénère l'iodométhylate α . Sous l'action de la chaleur à 230° , l'iodhydrate d'iodométhylate α se décompose en iodure de méthyle et iodhydrate de spartéine.

Sulfométhylate de spartéine.



Obtenu par M. VALEUR en traitant une solution d'hydrate de méthylspartéinium α par la quantité théorique d'acide sulfurique, ce corps cristallise avec 7 molécules d'eau, dans un mélange d'eau et d'acétone. Il est très soluble dans l'eau. Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = -24^\circ,51$.

MM. MOUREU et VALEUR ont montré combien est particulièrement nette la décomposition par la chaleur de l'iodhydrate d'iodométhylate α , comme d'ailleurs de son isomère. Vers 230° , en effet, ces sels se scindent quantitativement en iodure de méthyle et iodhydrate de spartéine.



On pouvait espérer réaliser une décomposition analogue et à des températures notablement plus basses, c'est-à-dire dans des conditions diminuant les chances de transpositions moléculaires, en partant du chlorhydrate de chlorométhylate et du bromhydrate de bromométhylate.

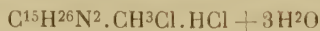
C'est en vertu de cette considération que nous avons été amené à préparer ces deux sels.

Nous nous sommes pour cela servi d'une solution d'hydrate de méthylspartéinium α préparée dans les conditions suivantes :

A une solution de 25 gr. de nitrate d'argent dans 200 gr. d'eau on ajoute un excès de baryte hydratée soit 25 gr. de $Ba(OH)^2 + 8H^2O$. On décante, puis on lave le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction du baryum. On verse alors sur l'oxyde d'argent humide une solution de 25 gr. d'iodométhylate de spartéine pur (de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -22^\circ,7$) dans un litre d'eau. Le mélange est ensuite agité mécaniquement jusqu'à ce que le liquide filtré acidulé par l'acide nitrique ne précipite plus par le nitrate d'argent. On filtre alors et on lave le précipité avec une petite quantité d'eau que l'on réunit au filtratum. Le volume de celui-ci est de $1,080^{cc}$. On en prélève 10 cc. sur lesquels on effectue un titrage alcalimétrique en se servant de la phtaléine comme indicateur. Ces 10 cc. exigent pour être neutralisés $11^{cc},3$ d'acide chlorhydrique décínormal. Les $1,080^{cc}$ renferment donc une

quantité d'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant à 45^{gr},83 d'iodométhylate soit une perte d'environ 4 gr. pendant l'opération.

Chlorhydrate de chlorométhylate α de la spartéine.



Préparation. — A 500 gr. d'une solution d'hydrate de méthylspartéinium α préparée comme il vient d'être indiqué, on ajoute 115 cc. d'acide chlorhydrique normal, soit la quantité correspondant à un peu plus de deux molécules. On abandonne le mélange dans le vide sulfurique à froid ; il laisse bientôt déposer de beaux cristaux transparents que l'on sèche rapidement entre deux doubles de papier à filtrer ; le sel est très hygroscopique.

Dosage de l'eau de cristallisation.

Substance	4,607	
Perte dans le vide à froid	0,624	
Trouvé : H ² O 0/0	13.54	
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , CH ³ Cl, HCl + 3H ² O : H ² O 0/0....	14.40	

Dosage du chlore.

Substance hydratée	0,504	
AgCl	0,377	
Trouvé : Cl 0/0	18.50	
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , CH ³ Cl, HCl + 3H ² O : Cl 0/0..	18.90	

Propriétés. — Le chlorhydrate de chlorométhylate est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son pouvoir rotatoire pris dans l'eau et pour une concentration de 7 0/0 environ est $[\alpha]_D = -23^\circ,9$.

$$\alpha = -3,30' \quad P = 1,3768 \quad v = 20^{cc} \quad l = 2$$

Chauffé en tube capillaire et au bain d'acide sulfurique, ce chlorhydrate fond à 194°, en foisonnant ; il se décompose presque aussitôt.

Cette décomposition sera étudiée plus loin.

Bromhydrate de bromométhylate de spartéine.



Préparation. — La préparation de ce sel a été calquée sur celle du chlorhydrate de chlorométhylate de spartéine.

On a neutralisé 469 cc. de solution d'hydrate de méthylspartéinium α par 115 cc. d'acide bromhydrique normal.

La concentration dans le vide sulfurique à froid a fourni également de beaux cristaux transparents.

Dosage de l'eau.

Substance.....	1 ^{gr} ,8734	
Perte dans le vide.....	0,1420	
Trouvé : H ² O 0/0.....	7,57	
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , CH ³ Br, HBr + 2 H ² O : H ² O 0/0....	8.07	

Dosage de brome.

Substance hydratée.....	0,3966	
AgBr.....	0,3315	
Trouvé : Br 0/0.....	35.57	
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , CH ³ Br, HBr + 2 H ² O : Br 0/0.....	35.87	

Pouvoir rotatoire. — En solution aqueuse et pour une concentration de 12 0/0 environ, on trouve pour le produit hydraté :

$$\alpha = -4^{\circ}24' \quad 2,2872 \quad v = 20^{\circ} \quad l = 2$$

d'où $[\alpha]_D = -19^{\circ}2$

Le bromhydrate de bromométhylate est plus stable à l'air que le chlorhydrate de chlorométhylate. Il est également très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé en tube capillaire, il fond à 216° et se décompose à peu près à la même température, avec un vif dégagement de gaz. Sa décomposition sera étudiée en même temps que celle du corps précédent dans un des chapitres suivants.

Dichromate de méthylspartéinium α .



Préparation. — A 250 gr, d'une solution aqueuse sensiblement décimormale d'hydrate de méthylspartéinium α , on ajoute peu à peu une solution aqueuse concentrée d'anhydride chromique. Il se forme tout d'abord un précipité qui disparaît par agitation, mais qui persiste quand on ajoute une nouvelle quantité de solution chromique.

Ce précipité, de couleur jaune, se présente au microscope sous la forme de belles tablettes rectangulaires transparentes. Le produit essoré est stable à l'air dans l'obscurité, mais s'altère lentement par exposition à la lumière.

Pour le purifier, on dissout la quantité obtenue, soit 9 gr., dans 10 fois son poids d'eau bouillante ; par refroidissement à l'obscurité, il se dépose 7 gr. de substance cristallisée en aiguilles d'un beau jaune orangé.

Si on chauffe le sel il s'altère en noircissant vers 100°, pour se décomposer, comme le dichromate de spartéine, à une température voisine de 120° en laissant un résidu de sesquioxyde de chrome.

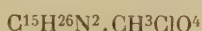
Dosage de l'eau de cristallisation.

Substance.....	0,640	
Perte dans le vide à froid.....	0,020	
Trouvé : H ² O 0/0.....	3.1	

Dosage du chrome.

Substance	0,821
Cr ² O ³	0,268
Trouvé : Cr 0/0.....	22.33
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² .CH ³ .Cr ² O ⁷ H + H ² O	
H ² O 0/0.....	3.71
Cr 0/0	22.31

Perchlorate d'hydrate de méthylspartéinium.



Dans le but d'obtenir exclusivement le perchlorate résultant de la salification de la fonction hydrate d'ammonium quaternaire, nous avons fait réagir l'hydrate de méthylspartéinium- α sur le perchlorate d'ammonium.

A 100 cc. d'une solution décimale de méthylhydrate α , on ajoute 2^{gr},50, soit un notable excès de perchlorate d'ammonium (théorie 1.17) dissous dans un peu d'eau.

Il ne tarde pas à se former au sein du liquide un précipité cristallisé, qui, au microscope se montre homogène et présente l'aspect de feuilles de fougère, en même temps que se manifeste une forte odeur ammoniacale. On sépare le précipité, il pèse après dessiccation à l'air 2^{gr},70; on le dissout dans 50 cc. d'eau bouillante; par refroidissement se dépose de belles aiguilles transparentes qui ne perdent pas de leur poids par un séjour prolongé dans le vide sulfurique.

Chauffé en tube capillaire au bain d'acide sulfurique, le perchlorate de méthylspartéinium- α se colore légèrement en jaune vers 220° et fond à 230° (t. corrigées) en un liquide jaune d'où se dégagent des bulles gazeuses.

Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose par refroidissement, assez soluble dans l'alcool et l'acétone.

Dosage d'azote.

Substance.....	0,3034
Azote humide.....	22 ^{cc} 4
$t = 19^\circ$ H..... 744 mm. 4. H — f	728 mm. 1.
Trouvé : N 0/0.....	8.27
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² .CH ³ .ClO ⁴ : N 0/0.....	8.03

Picrate de méthylspartéinium.



A une solution de 5 gr. d'acide picrique dans 125 gr. d'eau bouillante, on ajoute 88 cc. de la solution d'hydrate de méthylspartéinium α dont il a été question page 29; il se forme un précipité abondant de couleur jaune. On abandonne le mélange à lui-même

pendant un jour et on sépare le précipité. On soumet le produit à une cristallisation dans 500 cc. d'eau bouillante. Le picrate de méthylspartéinium α cristallise anhydre. Il forme de belles aiguilles jaunes fusibles à 218° et se décomposant à 236°.

Dosage d'azote.

Substance	0,1735
Azote humide	24 ^{cc} , 2
T..... 15° H..... 762 mm. H — f....	746 ^{mm} , 3
Trouvé : N 0/0	14.27
Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, CH^3, C^6H^2O(NO^2)^3$: N 0/0....	14.3

CHAPITRE IV

LA QUESTION DE LA SYMÉTRIE DE LA SPARTEINE

Avant les belles recherches de MM. Moureu et Valeur, la formule même de la spartéine était incertaine ; à plus forte raison, ne connaissait-on rien de précis relativement à la constitution de cet alcaloïde.

Bien plus, un certain nombre de faits erronés étaient universellement acceptés comme exacts. C'est ainsi que les travaux d'Ahrens avaient fait admettre que la spartéine est une base non saturée, méthylée à l'azote. Comme conséquence, trois dérivés de la spartéine avaient été préparés : la dihydrospartéine, la norspartéine et la déhydrospartéine.

MM. Moureu et Valeur eurent d'abord à vérifier les faits antérieurement connus, et, à la suite de recherches très minutieuses, ils purent affirmer la non-existence de la dihydrospartéine et de la norspartéine. Quant à la déhydrospartéine, base censée prendre naissance dans l'action du chlorure de chaux sur la spartéine, elle ne put être obtenue par Wackernagel et Wolfenstein.

MM. Moureu et Valeur, au cours de leurs recherches poursuivies pendant près de dix années, ont accumulé un grand nombre de faits nouveaux qui leur ont permis de proposer pour la spartéine une formule de constitution dont l'exactitude absolue n'est sans doute pas entièrement démontrée, mais qui incontestablement serre la vérité de près et permet en tout cas d'interpréter aisément tous les faits connus jusqu'à ce jour.

La spartéine $C_{15}H_{26}N_2$ est une base bitertiaire, de nature saturée non méthylée à l'azote et possédant quatre chaînes fermées dont une est incontestablement de nature pipéridique ; telles sont en quelques mots les conclusions des travaux de MM. Moureu et Valeur.

Mais, avant même que l'étude de la dégradation de cet alcaloïde par la méthode d'Hoffmann, leur eût fourni des renseignements sur le mode de liaison des atomes d'azote dans la molécule de la spartéine, MM. Moureu et Valeur étaient arrivés à cette première notion que la spartéine possède une structure symétrique.

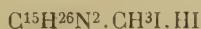
On conçoit toute l'importance de cette conclusion, si l'on considère que la spartéine possède une formule relativement complexe $C_{15}H_{26}N_2$ et combien si elle avait été définitivement établie, cette

notion eût facilité la solution du problème de la constitution de la spartéine.

Pour permettre de comprendre quelle contribution personnelle nous apportons à l'étude de cette question, il est indispensable que nous exposions brièvement les faits et les considérations sur lesquels MM. Moureu et Valeur avaient basé leur conception de la symétrie de la spartéine.

Comme ces savants l'ont établi, la spartéine $C^{15}H^{26}N^2$, donne, par l'action des iodures alcooliques, deux iodométhylates différents qu'ils distinguent par les lettres α et α' .

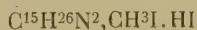
L'hypothèse la plus simple pour expliquer l'isomérisie de ces iodométhylates est évidemment d'admettre que, dans chacun d'eux, l'iodeure de méthyle est fixé sur un azote différent; cela revient à dire que, dans la spartéine, les deux atomes d'azote ne sont pas équivalents. Cette conclusion ne semble pas d'accord avec les faits. En effet les deux iodométhylates de spartéine s'unissent à l'acide iodhydrique, pour donner deux iodhydrates distincts de formule :



Or, ces deux iodhydrates, chauffés vers 230° , perdent de l'iodeure de méthyle et fournissent l'un et l'autre avec un rendement quantitatif le même monoiodhydrate de spartéine, identique d'ailleurs au produit de l'action d'une molécule d'acide iodhydrique sur cet alcaloïde.



Il y a plus, ce monoiodhydrate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2HI$, chauffé à 135° en tubes scellés avec l'iodeure de méthyle, fournit à la fois les deux iodhydrates d'iodométhylate α et α' .



On pouvait évidemment expliquer ces résultats singuliers en admettant que des transpositions moléculaires se produisent au cours des réactions. Dans la décomposition des iodhydrates d'iodométhylates, par exemple, la réaction serait normale dans un cas (simple perte d'iodeure de méthyle); au contraire, dans l'autre cas, le départ d'iodeure de méthyle se compliquerait du déplacement de l'acide iodhydrique d'un atome d'azote sur l'autre, de telle sorte que le produit obtenu dans ces deux réactions serait identique.

Dans l'action de l'iodeure de méthyle sur le monoiodhydrate de spartéine, il y aurait déplacement partiel de l'acide iodhydrique par l'iodeure de méthyle et formation simultanée des deux iodhydrates d'iodométhylate α et α' .

MM. Moureu et Valeur avaient énoncé ces hypothèses dont l'importance et la vraisemblance ne leur avaient pas échappé; aussi

est-ce sous réserve qu'ils avaient formulé les deux conclusions suivantes :

1° La spartéine est symétrique;

2° Ses iodométhylates sont des stéréoisomères à l'azote.

La deuxième de ces conclusions a reçu de la part des mêmes auteurs une démonstration expérimentale directe. Il est donc définitivement établi que les deux iodométhylates de spartéine ne diffèrent entre eux que par la forme stéréochimique de l'édifice construit autour des atomes d'azote.

Quant à la symétrie de la spartéine, une circonstance heureuse a permis à MM. Moureu et Valeur de revenir sur ce sujet.

Ces savants ont, au cours de leurs recherches, réalisé la transformation de la spartéine en un isomère qu'ils ont appelé l'isospartéine. Les réactions mises en œuvre pour passer de la spartéine à l'isospartéine ne laissent aucun doute sur la nature de l'isomérisation qui lie les deux bases; une chaîne fermée de nature pipéridique de la spartéine est transformée, dans l'isospartéine, en chaîne fermée méthylpyrrolidique.

Il en résulte que si l'on admet la symétrie de la spartéine, l'isospartéine doit nécessairement être dissymétrique.

MM. Moureu et Valeur ont donc répété avec l'isospartéine les expériences qui les avait conduits à la conception de la symétrie de structure de la spartéine. Les résultats ont été absolument analogues, c'est-à-dire que l'isospartéine s'est révélée symétrique au même titre que son isomère. Or, comme la spartéine et l'isospartéine ne peuvent pas être toutes deux symétriques, il s'ensuit nécessairement qu'il faut admettre l'intervention de transpositions moléculaires au cours des réactions effectuées.

Les récentes recherches de MM. Moureu et Valeur les ont donc amenés, sinon à mettre en doute la symétrie de la spartéine, tout au moins à déclarer que cette symétrie n'est pas démontrée.

Tel était l'état de la question. Il nous a paru intéressant de l'aborder à notre tour, étant donné l'intérêt considérable que présenterait pour la détermination de la composition de cet alcaloïde une démonstration irréfutable de la symétrie de structure de la spartéine.

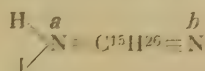
Notre travail s'est inspiré de deux idées directrices :

1° Nous avons pensé que la haute température à laquelle s'effectue la décomposition des iodhydrates d'iodométhylates de spartéine devait favoriser dans une notable mesure la migration de l'acide iodhydrique d'un atome d'azote sur l'autre. Nous avons donc cherché à obtenir des composés analogues, dans l'espoir que leur décomposition s'effectuerait à des températures notablement plus basses et qu'on éviterait ainsi toute transposition moléculaire. Nous avons préparé dans ce but le chlorhydrate de chlorométhylate et le bromhydrate de bromométhylate de la série α . Nous

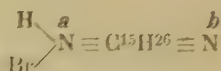
avons décrit ces deux sels, pages 30 et 31; nous rendrons compte plus loin de leur décomposition sous l'influence de la chaleur. Cette décomposition ne nous a pas conduit au résultat attendu; elle est beaucoup plus complète que celle des iodhydrates d'iodométhylates de spartéine. Elle ne s'arrête pas en effet au monochlorhydrate et au monobromhydrate de spartéine, mais en raison de la moindre stabilité de ces sels, ils sont décomposés partiellement avec perte d'hydracide et mise en liberté de spartéine ;

2° Nous avons alors pensé à aborder le problème par une autre voie et à tenter de préparer, à partir de la spartéine, des sels mixtes, par deux réactions métamériques distinctes. En comparant, par exemple, les produits obtenus en opposant la spartéine à une molécule d'acide iodhydrique, puis à une molécule d'acide bromhydrique d'une part, et d'autre part à l'acide bromhydrique puis à l'acide iodhydrique, on pouvait espérer arriver à des conclusions valables au point de vue de la symétrie ou de la non-symétrie.

Si l'on distingue, en effet, les deux atomes d'azote de la spartéine par les lettres *a* et *b*, *a* désignant par exemple l'atome d'azote le plus basique, on aura respectivement pour expression des monoiodhydrate et monobromhydrate de spartéine les formules suivantes :



et



Si nous combinons le monoiodhydrate à l'acide bromhydrique, nous devons obtenir un sel mixte dont la formule sera nécessairement :



D'autre part en combinant le monobromhydrate à l'acide iodhydrique, on obtiendra un nouveau sel isomérique du précédent, qui sera représenté par la formule métamérique suivante :



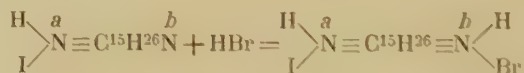
L'existence de deux sels différents établirait donc la dissymétrie de la spartéine, tandis que l'obtention d'un sel unique par ces deux réactions métamériques distinctes serait une preuve évidente de l'équivalence des deux atomes d'azote.

Les expériences que nous avons effectuées, et dont nous donnons le détail plus loin, nous ont donné les résultats suivants.

L'action de l'acide bromhydrique sur le monoiodhydrate de

spartéine fournit bien le sel mixte attendu, comme en témoigne la teneur en brome et en iode du produit obtenu.

Il y a donc, dans ce cas, simple addition de l'acide bromhydrique à l'iodhydrate :



Par contre, l'action de l'acide iodhydrique sur le bromhydrate de spartéine fournit un produit dont la teneur en brome est trop faible, tandis que la teneur en iode est trop forte.

On obtient donc, dans ce cas, non un sel mixte, mais un mélange de sels qui sont vraisemblablement le diiodhydrate, le dibromhydrate et le sel mixte décrit plus haut.

Ce résultat atteste donc que l'acide iodhydrique déplace partiellement l'acide bromhydrique.

On ne saurait donc étayer sur nos expériences aucune conclusion sur la symétrie de la spartéine. Elle demeure non démontrée et par conséquent douteuse.

Quoi qu'il en soit, les nouvelles études que nous apportons sur cette question présentent cet intérêt qu'elles constituent des réactions qu'il fallait nécessairement effectuer. Elles nous ont donné des résultats qui nous amènent aux mêmes conclusions que MM. MOUREU et VALEUR ont formulées sur le même sujet, à savoir que la symétrie de structure de la spartéine reste possible, mais qu'aucune preuve directe n'en a été jusqu'à présent fournie.

Décomposition des chlorhydrate de chlorométhylate et bromhydrate de bromométhylate de spartéine.

1° Chlorhydrate de chlorométhylate. — Si on chauffe en tube capillaire au bain d'acide sulfurique un peu de chlorhydrate de chlorométhylate de spartéine desséché, on observe qu'à 194° le corps fond en bouillonnant et se décompose; cet essai préliminaire nous a permis d'effectuer l'opération suivante.

On place dans un petit ballon 1^{gr}.5778 de chlorhydrate de chlorométhylate- α de spartéine, on fait le vide et, quand la dépression (18 mm.) est établie, on plonge le ballon dans un bain d'huile dont on élève progressivement la température. Quand le thermomètre marque 210°, on observe une augmentation de pression de 3 mm. pendant que le corps noircit peu à peu. On maintient la température du bain d'huile vers 250° pendant un certain temps; il distille alors trois gouttes d'un liquide épais qui a été caractérisé comme étant de la spartéine; (on en a fait un picrate dont le point de fusion est de 208° (corr.); on laisse refroidir. Les parois du ballon sont tapissées d'un corps cristallisé blanc qui jaunit rapidement; le résidu est constitué par un corps vitreux, résineux; la pesée du

ballon après l'opération indique une perte de 26,7 0/0; pour une simple perte de chlorure de méthyle le calcul donne seulement 15,7 0/0.

La décomposition est donc plus complexe que celle que nous attendions.

Bromhydrate de bromométhylate. — Un essai préalable en tube capillaire a montré que la décomposition se produit à 216-217° avec un vif dégagement de gaz.

Nous avons opéré comme pour le chlorhydrate de chlorométhylate, en mettant en œuvre 1^{gr},7290 de substance; après avoir fait le vide (17 mm.) et chauffé au bain d'huile, on observe que lorsque la température du bain atteint 230°, une vive décomposition se manifeste.

On maintient la température entre 230° et 250° pendant quelque temps, on laisse refroidir. La matière contenue dans le ballon, primitivement fondue, cristallise par refroidissement. Elle est légèrement ambrée et possède une odeur vireuse. D'ailleurs, dans la tubulure du ballon et sur les parois intérieures du col, on trouve deux ou trois gouttelettes de base attestant que la décomposition a été plus complète que dans le cas de l'iodhydrate d'iodométhylate.

La pesée du résidu confirme cette prévision, la perte s'élève en effet à 0,4175, soit 27.2 0/0; le calcul donne seulement 23 0/0.

Le produit de décomposition fondait peu nettement entre 228-232°, il représente vraisemblablement du bromhydrate de spartéine. Nous n'avons pas trouvé intéressant de le purifier en vue de le caractériser.

Il est d'ailleurs probable que la décomposition du chlorhydrate de chlorométhylate et celle du bromhydrate de bromométhylate, s'effectueraient régulièrement dans un courant de gaz chlorhydrique ou bromhydrique respectivement, avec formation des dichlorhydrate et dibromhydrate de spartéine. Mais cela ne présenterait aucun intérêt au point de vue particulier qui nous occupe ici.

Essai de préparation des sels mixtes de spartéine.

Nous nous sommes borné à opposer à la spartéine les acides iodhydrique et bromhydrique, d'abord dans un certain ordre, puis dans l'ordre inverse.

Un essai préliminaire effectué sur des solutions nous avait fourni des résultats encourageants.

Nous avons dissous, d'une part, 0^{gr},7994 de monoiodhydrate de spartéine dans une solution d'acide bromhydrique contenant exactement 0,1880, soit exactement la quantité théorique. Cette solution dont le volume fut complété à 20 cc. fut examinée au polarimètre; on a observé une déviation de $\alpha = -1^{\circ},48'$ soit $[\alpha]_D = -18^{\circ}22$ pour une concentration de 5 0/0.

D'autre part, nous avons dissous le monobromhydrate de spartéine dans la quantité théorique d'acide iodhydrique incolore et observé le pouvoir rotatoire. Substance = 1.0997 (monobromhydrate 0,7807, acide iodhydrique 0,3190) $v = 20$ cc.; $l = 2$; $\alpha = -2^{\circ},0$, soit $[\alpha]_D = -18^{\circ},14$ pour une concentration de 5 0/0.

Ce premier résultat nous permettait de penser que les deux réactions donnaient naissance à un seul et même sel mixte.

Nous les avons donc répétées en nous plaçant dans des conditions propres à l'obtention des produits cristallisés.

Action de l'acide bromhydrique sur le monoiodhydrate de spartéine.

A 7^{gr},24 de monoiodhydrate de spartéine délayés dans 10 cc. d'eau, on ajoute la quantité théorique (1^{gr},62) d'acide bromhydrique, soit 15 cc. d'une solution à 11 0/0. L'iodhydrate se dissout rapidement; il se forme bientôt quelques cristaux de periodure que l'on sépare. On évapore la liqueur dans le vide sulfurique. Après quelques jours, il se dépose de petits cristaux cubiques légèrement colorés en jaune; on les sépare, on les sèche entre deux doubles de papier à filtrer et on les soumet à l'analyse.

Dosage de l'eau.

Substance	1 ^{gr} ,412
Perte dans le vide sulfurique.....	0,056
Trouvé: H ₂ O 0/0.....	3.88
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , HI, HBr + H ₂ O 0/0:	3,90

Dosage des halogènes.

Nous avons d'abord dosé les deux halogènes en bloc en pesant les sels d'argent.

Substance.....	0,597
AgBr + AgI	0,566
Trouvé: sels d'argent 0/0.....	94.8
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁶ N ² , HI, HBr....	95.48

Nous avons alors dosé séparément le brome et l'iode en employant pour cela la méthode de BAUBIGNY; les résultats ont été les suivants :

Dosage du brome.

Substance.....	0,4698
AgBr.....	0,1848
Trouvé: Br 0/0.....	16,7

Dosage de l'iode.

Substance	0,4698
AgI.....	0,2379
I 0/0	27.3
Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, HI, HBr + H^2O: Br\ 0/0...$	17.3; 10/0.. 27.1

Un dosage d'iode par le procédé de Duflos, après élimination de la spartéine par un alcali et l'éther, nous a donné des résultats identiques :

Substance.....	0,475
Hyposulfite N/10.....	10 ^{cc} , 1
I 0/0.....	27

Les résultats qui précèdent semblent donc démontrer que nous avons entre les mains un véritable sel mixte résultant de la fixation directe de l'acide bromhydrique sur le monoïodhydrate de spartéine.

Ce sel est très soluble dans l'eau. Nous avons mesuré son pouvoir rotatoire.

$$\begin{array}{l} p = 0,9867 \quad v = 20^{\circ}c \quad l = 2 \quad \alpha = -1^{\circ}36 \\ \text{d'où} \quad [\alpha]_D = -16^{\circ}21 \end{array}$$

Action de l'acide iodhydrique sur le monobromhydrate de spartéine.

Les mêmes opérations ont été répétées avec le monobromhydrate et l'acide iodhydrique.

A 6^{sr},30 de bromhydrate basique de spartéine, on a ajouté la quantité théorique (2^{sr},56) d'acide iodhydrique incolore, soit 4^{cc},2 d'une solution à 62 0/0. On met à évaporer sous une cloche à acide sulfurique, on obtient ainsi des cristaux cubiques plus colorés que les premiers. Ces cristaux ont été séchés à l'air et analysés.

Pouvoir rotatoire.

$$\begin{array}{l} p = 0,9916 \quad v = 20^{\circ}c \quad l = 2 \quad \alpha = -1.42 \\ \text{d'où} \quad [\alpha]_D = -17^{\circ}14 \end{array}$$

Dosage de l'eau.

Substance	1,472
Perte dans le vide.....	0,051
Trouvé: $H^2O\ 0/0$	3.46

Dosage des halogènes. — Le dosage des halogènes en bloc fournit un résultat suffisamment approché du chiffre théorique (95,48); on trouve. en effet :

Substance.....	0,539
AgBr + AgI.....	0,510
Trouvé: sels d'argent 0/0.....	94.6

Ces résultats rapprochés du pouvoir rotatoire assez voisin ($17^{\circ},14$ au lieu de $16^{\circ},12$) plaident en faveur de l'identité des sels mixtes obtenus par les deux réactions métamériques et paraissaient établir la symétrie de structure de la spartéine.

Mais le dosage de chacun des halogènes séparés montre clairement qu'ils ne se trouvent pas dans la matière analysée dans les proportions exigées par la formule du sel mixte.

Le dosage, effectué sur un produit provenant d'une seconde cristallisation des eaux mères, suivant la méthode de Baubigny, a fourni, en effet, les résultats suivants :

Dosage du brome.

Substance.....	0,4053
AgBr.....	0,1378
Trouvé Br 0/0	13.1

Dosage d'iode.

Substance	0,4053
AgI	0,2388
Trouvé : I 0/0.....	31.8
Calculé pour $C^{15}H^{26}N^2, HBr, HI + H^2O$:	
H^2O 0/0.....	3.90
Br 0/0.0.....	17.3
I 0/0.....	27.1

Ces résultats établissent nettement que nous avons ici affaire à un mélange et non au produit de la simple union de l'acide iodhydrique au monobromhydrate de spartéine.

En résumé, on obtient un sel mixte seulement dans l'action de l'acide bromhydrique sur l'iodhydrate de spartéine et non dans la réaction inverse.

CONCLUSIONS

Les recherches dont nous venons d'exposer les résultats dans les pages qui précèdent, peuvent être brièvement résumées de la manière suivante :

1° Nous avons préparé à l'état de pureté les sels de spartéine et de méthylspartéinium α qui suivent :

Sels de spartéine.

Monochlorate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, ClO^3H$.

Dichlorate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, 2ClO^3H$.

Monoperchlorate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, ClO^4H$.

Diperchlorate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, 2ClO^4H + 2H^2O$.

Dichromate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, Cr^2O^7H^2$.

Disalicylate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, 2C^7H^6O^3 + H^2O$.

Sels de méthylspartéinium α .

Chlorhydrate de chlorométhylate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, CH^3Cl, HCl + 3H^2O$.

Bromhydrate de bromométhylate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2, CH^3Br, HBr + 2H^2O$.

Dichromate de méthylspartéinium α $C^{15}H^{26}N^2, CH^3Cr^2O^7H + H^2O$.

Perchlorate de méthylspartéinium α $C^{15}H^{26}N^2, CH^3ClO^4$.

Picrate de méthylspartéinium α $C^{15}H^{26}N^2, CH^3C^6H^2 (No^2)^3O$.

Nous en avons déterminé les constantes physiques caractéristiques et en particulier le pouvoir rotatoire.

Nous avons, en outre, apporté quelques connaissances nouvelles relativement à certains sels déjà connus. C'est ainsi que nous avons préparé à l'état pur le monobromhydrate de spartéine et déterminé à nouveau son pouvoir rotatoire.

Nous avons établi de même que le diiodhydrate de spartéine ne peut être obtenu anhydre par cristallisation dans l'eau, quelle que soit la température, mais se dépose de ce solvant en retenant une molécule d'eau de cristallisation.

2° Nous avons établi par des expériences directes que la structure du *periodure de spartéine* est bien $C^{15}H^{26}N^2, HI, I^2$, et non $C^{15}H^{26}N^2, I^3$, comme on l'admettait jusqu'alors.

Nous avons, en outre, obtenu un *perbromure de spartéine* bien cristallisé répondant à la formule $C^{15}H^{26}N^2, 2HBr, Br^2 + H^2O$.

3° Reprenant la question de la symétrie de la structure de la spartéine, nous avons tenté de la résoudre par deux voies différentes. La décomposition des chlorhydrate de chlorométhylate et bromhydrate de bromométhylate ne nous a permis de formuler aucune conclusion à ce sujet.

Dans l'essai de préparation des sels mixtes de spartéine auquel nous nous sommes livré, nous n'avons nettement observé qu'un seul cas de formation d'un sel mixte; dans l'autre cas, nous avons établi qu'il y a déplacement d'un acide par l'autre.

Nos expériences ne résolvent donc pas le problème de la symétrie de structure de spartéine; elles nous amènent, au contraire, à penser avec MM. MOUREU et VALEUR que cette symétrie est au moins douteuse, sinon inexistante.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la thèse,
Ch. MOUREU.

Vu :

Le Directeur de l'Ecole,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
L. LIARD.

